

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 37 972 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 40 37 972.8
㉑ Anmeldetag: 29. 11. 90
㉒ Offenlegungstag: 27. 6. 91

⑤1 Int. Cl.⁵:
H 01 B 3/00
H 01 B 3/12
H 01 B 3/30
C 08 K 3/20
C 08 L 23/06
C 08 L 63/00
// C 08 K 3/22

DE 40 37 972 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
20.12.89 CH 4568/89

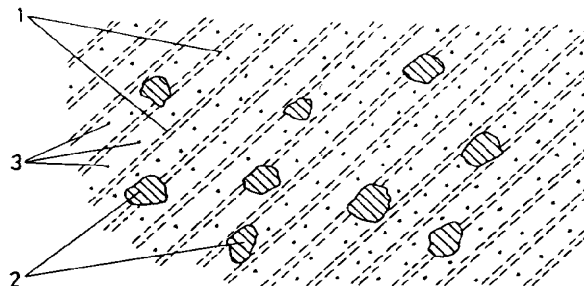
⑦1 Anmelder:
Asea Brown Boveri AG, Baden, Aargau, CH

⑦4 Vertreter:
Rupprecht, K., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 6242 Kronberg

⑦2 Erfinder:
Baumann, Thomas, Dr., Wettingen, CH; Fruth,
Bernhard, Dr., Bellikon, CH

⑤4 Bauteil hoher elektrischer Feldbelastbarkeit und Langzeitstabilität für Verwendung als Isolierkörper

⑤7 Bauteil hoher elektrischer Feldbelastbarkeit und Langzeitstabilität für Verwendung als Hochspannungs-Isolierkörper auf der Basis eines organischen Dielektrikums (1) mit oder ohne anorganischem Füllstoff (2) und einem anorganischen, mindestens zu 80 Gew.-% anorganischen Oxiden bestehenden, 1 bis 40 Gew.-% der totalen Masse ausmachenden Zusatzstoff (3) in Form feinkörniger, feindispers eingelagerter, höchstens 1 µm messender Partikel. TiO₂ als Zusatzstoff bevorzugt.



DE 40 37 972 A 1

Technisches Gebiet

Isolierkörper für Hochspannungsanlagen auf der Basis organischer Dielektrika mit oder ohne anorganischem Füllstoff. Von den hierzu verwendeten Werkstoffen werden gute Festigkeitseigenschaften und hohe elektrische Belastbarkeit gefordert.

Die Erfindung bezieht sich auf die Weiterentwicklung, Verbesserung und Auswahl von Werkstoffen für Isolierkörper und deren konstituierenden Komponenten. Die mechanischen und physikalischen Eigenschaften, insbesondere das Verhalten in elektrischen Feldern sollen optimiert werden.

Im engeren Sinne betrifft die Erfindung ein Bauteil hoher elektrischer Feldbelastbarkeit und Langzeitstabilität für Verwendung als Isolierkörper in Hochspannungsanlagen auf der Basis eines organischen Dielektrikums als Matrix und einem anorganischen Zusatzstoff in Form von feinkörnigen, feindispers eingelagerten Partikeln.

Stand der Technik

Die Alterung eines organischen Dielektrikums (Isolator aus Kunststoff) setzt ein, wenn irgendwo im Isolatorkörper ein werkstoffspezifischer Schwellenwert für die vorhandene elektrische Feldstärke überschritten wird. Bei den üblichen Konstitutionen herkömmlicher Isolierkörper für Hochspannung wird dieser kritische Wert der elektrischen Feldstärke von einigen MV/cm nur an exponierten Stellen beträchtlicher lokaler Feldverstärkung erreicht. Dies kann der Fall sein an scharfen metallischen vorspringenden Teilen wie Ecken und Kanten von elektrischen Leitern (Elektroden), an leitenden Einschlüssen oder an Spitzen der Verästelungen von bereits vorhandenen "Bäumchen" (beginnende Defekturen unter dem Einfluß starker lokaler elektrischer Felder: Sogenanntes "Treeing"). Der zugrundeliegende physikalische Prozeß besteht in einem Übergang von der sehr geringen Hüpf-Leitfähigkeit des Materials zur Band-Leitfähigkeit, welche mehrere Größenordnungen höher liegt als erstere. Dadurch werden die Voraussetzungen zu einer Ladungsträger-Injektion geschaffen, welche ihrerseits eine Reihe von Verschlechterungs- und Abwertungs-Vorgängen des Werkstoffs auslöst, was letztlich zum "Bäumchen-Wachstum" und zur Zerstörung führt.

Ein Feldstärke-Schwellenwert von ca. 3 MV/cm ist typisch für eine Reihe von polymeren Kunststoffen, z. B. Epoxy-Harzen und Polyäthylen. In anorganischen Dielektrika wurden demgegenüber Schwellenwerte für beginnende Ladungsträger-Injektion und darauffolgenden elektrischen Durchbruch von mehr als 20 MV/cm beobachtet (gute SiO₂-Filme). Die Erfahrung zeigt indessen, daß die elektrische Alterungsbeständigkeit der Kunststoffe durch ledigliches Mischen mit kommerziell verfügbaren Pulvern (Füllstoffe) von 5 bis 50 µm Partikelgröße aus anorganischen Dielektrika nicht verbessert werden kann. Eine Übertragung der verbesserten Stabilität (Hochfeld-Stabilisierung) der Anorganika auf Organika ist also mit der Verwendung üblicher Füllstoffe nicht möglich: Epoxy-Harze mit mehr als 50 Gew.-% Al₂O₃, was üblichen Mischungen für Hochspannungs-Isolatoren entspricht, zeigen gegenüber dem ungefüllten Kunststoff keine Verbesserung ihrer Alterungsbe-

ständigkeit.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, die Koronafestigkeit von organischem Isoliermaterial, das in Bandform zur Bewicklung von Leitern elektrischer Maschinen verwendet wird, durch Einlagerung von sehr feinen Partikeln aus Organoaluminaten, Organosilikaten, SiO₂ oder Al₂O₃ zu verbessern. Über einen Einfluß auf die Alterungsbeständigkeit und Langzeitstabilität von kompaktem Isoliermaterial bezüglich deren Volumeneigenschaften ist indessen nichts bekannt.

Zum Stand der Technik werden die nachfolgenden Druckschriften zitiert:

US-A-47 60 296,

US-A-37 42 084,

US-A-26 97 467,

US-A-41 02 851.

Die bekannten Verbundwerkstoffe auf der Basis von organischen Dielektrika genügen vielfach den an neuzeitliche Isolatorkörper gestellten Anforderungen nicht mehr. Es ist deshalb ein Bedürfnis, derartige Werkstoffe weiter zu entwickeln und zu verbessern.

Darstellung der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Bauteil auf der Basis eines organischen Dielektrikums und eines organischen Zusatzstoffes für Verwendung als Isolierkörper in Hochspannungsanlagen anzugeben, das eine hohe elektrische Feldbelastbarkeit besitzt und unter den im Betrieb herrschenden Bedingungen langzeitstabil ist. Dabei liegt der Zusatzwerkstoff in Form von feinkörnigen, feindispers in der Matrix eingelagerten Partikeln vor. Einer hinreichend guten Verarbeitbarkeit des Materials unter industriellen Fabrikationsbedingungen ist Rechnung zu tragen.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß im eingangs erwähnten Bauteil der anorganische Zusatzstoff zu mindestens 80 Gew.-% aus anorganischen Oxiden besteht und daß dessen Gehalt 1 bis 40 Gew.-% der totalen Masse ausmacht, und daß ferner die Partikel des Zusatzstoffes höchstens eine Größe von 1 µm aufweisen.

Weg zur Ausführung der Erfindung

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden, durch Figuren näher erläuterten Ausführungsbeispiele beschrieben.

Dabei zeigt:

Fig. 1 einen schematischen Schnitt durch den das Bauteil konstituierenden Werkstoff mit niedrigem Füllstoffanteil (globulitische Partikel),

Fig. 2 einen vergrößerten schematischen Schnitt durch den das Bauteil konstituierenden Werkstoff mit niedrigem Füllstoffanteil,

Fig. 3 einen schematischen Schnitt durch den das Bauteil konstituierenden Werkstoff mit hohem Füllstoffanteil (kantige und stäbchenförmige Partikel),

Fig. 4 einen vergrößerten schematischen Schnitt durch den das Bauteil konstituierenden Werkstoff mit hohem Füllstoffanteil,

Fig. 5 einen schematischen Schnitt durch einen Prüfkörper unter elektrischer Belastung.

In **Fig. 1** ist ein schematischer Schnitt durch den das Bauteil konstituierenden Werkstoff mit niedrigem Füllstoffanteil dargestellt. 1 ist die Grundmasse (Matrix) aus einem organischen Dielektrikum (Polymer). 2 sind globulitische Partikel aus mineralischem Füllstoff (anorganisches Oxid), im vorliegenden Fall Al₂O₃. Mit 3 sind

Partikel aus anorganischem, ultrafeinkörnigem Zusatzstoff bezeichnet. In diesem Fall handelt es sich um TiO_2 . Die Partikel 3 haben eine maximale Größe von 0,1 μm . Im dargestellten Fall sind sowohl die Partikel 2 wie die Partikel 3 in relativ geringer Konzentration vorhanden.

Fig. 2 stellt einen vergrößerten schematischen Schnitt durch den das Bauteil konstituierenden Werkstoff mit niedrigem Füllstoffanteil dar. Auch der Anteil an Zusatzstoff ist gering. Die Bezugszeichen entsprechen genau denjenigen der Fig. 1.

Fig. 3 bezieht sich auf einen schematischen Schnitt durch den das Bauteil konstituierenden Werkstoff mit hohem Füllstoffanteil. 1 stellt die Grundmasse (Matrix) aus einem organischen Kunststoff (Epoxy-Harz) dar. 4 sind kantige und stäbchenförmige Partikel aus mineralischem Füllstoff in Form eines Metalloxids: Al_2O_3 . 3 sind Partikel aus anorganischem, ultrafeinkörnigem Zusatzstoff: TiO_2 . Die Partikel 3 haben im vorliegenden Fall eine durchschnittliche Größe von 0,03 μm . Es ist der Fall dargestellt, wo sowohl die Partikel 4 (mindestens 50 Gew.-%) wie die Partikel 3 (ca. 10 Gew.-%) in relativ hoher Konzentration in der ein vergleichsweise gegenüber Fig. 1 geringeres Volumen einnehmenden Grundmasse 1 eingebettet sind.

In Fig. 4 ist ein vergrößerter schematischer Schnitt durch den das Bauteil konstituierenden Werkstoff mit hohem Füllstoffanteil dargestellt. Die Fig. 4 entspricht ungefähr maßstäblichen Verhältnissen. Der mittlere freie Abstand zwischen zwei anorganischen Oxidpartikeln in Richtung des elektrischen Feldes ist kleiner als die Streuränge der Elektronen, die unter einer elektrischen Feldstärke von einigen MV/cm den Wert von ca. 0,01 bis 0,1 μm aufweist. Auf diese Weise wird die mittlere kinetische Energie der freien Elektronen begrenzt und eine Lawinenbildung wirksam unterbunden.

Fig. 5 stellt einen schematischen Schnitt durch einen Prüfkörper unter elektrischer Belastung dar. 5 ist der eigentliche Probekörper aus Isolierwerkstoff. Letzterer besteht entweder aus einem Kunststoff mit ultrafeinkörnigem Zusatzstoff (TiO_2) allein oder aus einem Kunststoff + Füllstoff (Al_2O_3) mit ultrafeinkörnigem Zusatzstoff (TiO_2) gemäß Fig. 1 und 2 oder 3 und 4. 6 ist eine im Isolierwerkstoff 5 eingebettete Plattenelektrode aus Metall. 7 stellt die ebenfalls metallische, im Isolierwerkstoff 5 eingebettete Gegenelektrode in Form einer Spitzenelektrode (Nadel) dar. 8 ist die Spitze der Nadel. Der Durchmesser des eigentlichen Probekörpers 5 beträgt 50 mm. Der Abstand zwischen der Plattenelektrode 6 und der Spitzenelektrode 7 beträgt 2 mm, der Abrundungsradius an der Spitze 8 der Nadel ca. 5 μm . Für diese Geometrie gilt in guter Näherung für ein Wechselfeld folgende Beziehung:

$$E_{\max} = \frac{2 \dot{U}}{d \cdot \ln \frac{4d}{r}}$$

E_{\max} = Scheitelwert der elektrischen Feldstärke an der Spitze der Nadel

\dot{U} = Scheitelwert der Wechselspannung

d = Abstand Platte/Spitze

r = Abrundungsradius der Spitze

9 ist der Ort der maximalen Feldstärke im Isolierwerkstoff 5 von der Spitze 8 der Nadel 7. 10 stellt den ungefähren Verlauf der elektrischen Feldlinien dar.

Ausführungsbeispiel 1

Siehe Fig. 1 bis 4!

Es wurden Proben in Form von zylindrischen Gußkörpern aus einem mit Al_2O_3 -Pulver gefüllten Epoxyharz hergestellt.

Eine abgewogene Menge von Bisphenol-A-Epoxyharz (Zwei-Komponentensystem Araldit D mit Härter 956 von Ciba Geigy im Mischungsverhältnis 100 : 20) wurde mit Al_2O_3 -Pulver von maximal 1 μm Korngröße (α -Aluminiumoxid von Leco Corp., Michigan, USA) bis zu einem Gehalt von 40 Gew.-% gefüllt. Gängige Mischverfahren, z. B. mit einem Rührmischer mit ca. 100 Upm, stellten sich als nicht praktikabel heraus, da schon bei Zugabe von wenigen Gew.-% Pulver zum Harz sich das Gemisch verfestigte. Eine derartige Erhöhung der Viskosität um Größenordnungen ist bekannt unter dem Namen Thixotropieeffekt. Bei thixotropen Mischungen ist die Viskosität dergestalt abhängig von äußeren Scherkräften, daß die Viskosität mit zunehmender Scherkraft abnimmt. Deshalb war es im vorliegenden Fall nur möglich, das Material bis zu ca. 40% Partikelgehalt ohne Verlust der Fließfähigkeit zu füllen, indem der Mischvorgang mit dem wesentlich effektiveren Schlagrührer erfolgte. Das Vergießen der Proben hatte dann jedoch rasch zu erfolgen, da das Gemisch sich rasch verfestigte und nur ca. 20 min gießfähig blieb. Auch bei sofortigem Guß entstanden Blasen in der Probe, wie nachträgliches Zerschneiden der Probe ergab.

Die Proben bestanden aus runden Gußkörpern mit 40 mm Durchmesser und 10 mm Dicke, in die Nadel-elektroden definierter Form mit Spitzenradien von 3–8 μm in 2 mm Abstand zu einer Plattenelektrode vergossen waren (siehe Fig. 5). Das maximale elektrische Feld in einer solchen Probe herrscht an der Nadelspitze und war aus Nadelradius, Plattenabstand und angelegter äußerer Spannung einfach zu berechnen.

Die bei diesen Proben durchschnittlich erreichte elektrische Stabilität ergab sich wie folgt. Während Vergleichsmessungen mit einem Isolierkörper ohne Zusatzstoff Schwellenwerte der elektrischen Feldstärke von 2,6 bis 3,0 MV/cm zeigten, wurden an den erfindungsgemäßen Probekörpern diesbezüglich Werte von 6 bis 6,5 MV/cm gemessen.

Ausführungsbeispiel 2

Es wurden Proben der gleichen Abmessungen wie in Beispiel 1 angefertigt. Eine aus 3 Phasen bestehende Mischung wurde wie folgt zusammengestellt:

Epoxyharz:	40 Gew.-%
Füllstoff (Al_2O_3):	58 Gew.-%
Zusatzstoff (TiO_2):	2 Gew.-%

Das Al_2O_3 -Pulver hatte eine Partikelgröße von 2 bis 40 μm , das TiO_2 -Pulver eine solche von durchschnittlich 0,03 μm . Es wurde wie folgt vorgegangen:

Araldit D (Ciba-Geigy) wurde mit TiO_2 Typ P25 (Degussa) bis zur maximalen Aufnahmefähigkeit von ca. 40 Gew.-% gefüllt. Diese Mischung wurde nach speziellen Mischverfahren, bei denen auf das Mischgut hohe Scherkräfte ausgeübt werden, homogenisiert. Im vorliegenden Fall wurde die Methode des Reibmischens gewählt. Ähnliche Resultate erzielt man bei Verwendung eines sogenannten Dreiwälzen-Stuhls. Anschließend

wurde durch Zugabe von weiterem Araldit D und Härter HY 956 (Ciba-Geigy) im vorgeschriebenen Mengenverhältnis der für das Endprodukt geforderte TiO_2 -Gehalt eingestellt. Die auf diese Weise hergestellte Monomer/ TiO_2 -Mischung verhält sich rheologisch gleich wie eine entsprechende reine Monomer-Mischung ohne Zusatzstoff. Sie kann deshalb in üblicher Weise weiterverarbeitet, d. h. nach herkömmlichen Mischverfahren mit Füllstoff (Al_2O_3) gefüllt und in entsprechende Formen gegossen werden.

Es wurden Probekörper gemäß Fig. 2 hergestellt. Die Dauerprüfung unter Wechsellastspannung zeigte, daß die mit Zusatzstoff (TiO_2) und Füllstoff (Al_2O_3) gefüllten Proben bei maximalen Feldstärken von 5 bis 12 MV/cm an der Nadelspitze eine gegenüber konventionellen gefüllten Proben mit 60 Gew.-% Al_2O_3 eine um 3 bis 5 Mal erhöhte Lebensdauer aufwiesen.

Die Erfindung ist nicht auf die Ausführungsbeispiele beschränkt.

Das Bauteil hoher elektrischer Feldbelastbarkeit und Langzeitstabilität für Verwendung als Isolierkörper in Hochspannungsanlagen auf der Basis eines organischen Dielektrikums als Matrix und einem anorganischen Zusatzstoff in Form von feinkörnigen, feindispers eingelagerten Partikeln besteht darin, daß der anorganische Zusatzstoff zu mindestens 80 Gew.-% aus anorganischen Oxiden besteht und dessen Gehalt 1 bis 40 Gew.-% der totalen Masse ausmacht, wobei die Partikel des Zusatzstoffes höchstens eine Größe von 1 μm aufweisen. Das anorganische Oxid ist vorzugsweise Al_2O_3 von höchstens 1 μm Partikelgröße oder TiO_2 von höchstens 0,1 μm Partikelgröße. Das organische Dielektrikum besteht im allgemeinen aus einem Kunststoff, wobei Polyäthylen oder ein Epoxy-Harz bevorzugt Verwendung finden. Vorzugsweise besteht der Zusatzstoff aus reinem TiO_2 und seine Partikel weisen einen durchschnittlichen Durchmesser von 0,03 μm , höchstens einen solchen von 0,05 μm auf.

In einer bevorzugten Ausführung enthält die Matrix aus Kunststoff bis zu 60 Gew.-% Füllstoff, der aus einem anorganischen Oxid, einem keramischen Material oder einem Glas oder einem anderen eine eigene Phase bildenden Kunststoff in Form von globulitischen oder stäbchenförmigen Partikeln von bis zu 200 μm Durchmesser oder in Form von wirr durcheinanderliegenden Fasern besteht.

In einer weiteren Ausführung liegt der Füllstoff in einer Menge von 30 bis 60 Gew.-% und der Zusatzstoff in einer Menge von 1 bis 5 Gew.-% in Form von TiO_2 -Partikeln von 0,01 bis 0,03 μm Durchmesser vor.

3. Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische Oxid TiO_2 ist und daß dessen Partikelgröße höchstens 0,1 μm beträgt.

4. Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Dielektrikum aus einem Kunststoff besteht.

5. Bauteil nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoff aus Polyäthylen oder aus einem Epoxy-Harz besteht.

6. Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatzstoff aus reinem TiO_2 besteht und daß seine Partikel einen durchschnittlichen Durchmesser von 0,03 μm , höchstens einen solchen von 0,05 μm aufweisen.

7. Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix aus Kunststoff bis zu 60 Gew.-% Füllstoff enthält, der aus einem anorganischen Oxid, einem keramischen Material oder einem Glas oder einem anderen eine eigene Phase bildenden Kunststoff in Form von globulitischen oder stäbchenförmigen Partikeln von bis zu 200 μm Durchmesser oder in Form von wirr durcheinanderliegenden Fasern besteht.

8. Bauteil nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff in einer Menge von 30 bis 60 Gew.-% und der ultrafeinkörnige Zusatzstoff in einer Menge von 1 bis 5 Gew.-% in Form von TiO_2 -Partikeln von 0,01 bis 0,03 μm Durchmesser vorliegt.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

Patentansprüche

1. Bauteil hoher elektrischer Feldbelastbarkeit und Langzeitstabilität für Verwendung als Isolierkörper in Hochspannungsanlagen auf der Basis eines organischen Dielektrikums als Matrix und einem anorganischen Zusatzstoff in Form von feinkörnigen, feindispers eingelagerten Partikeln, **dadurch gekennzeichnet**, daß der anorganische Zusatzstoff zu mindestens 80 Gew.-% aus anorganischen Oxiden besteht und daß dessen Gehalt 1 bis 40 Gew.-% der totalen Masse ausmacht, und daß ferner die Partikel des Zusatzstoffes höchstens eine Größe von 1 μm aufweisen.

2. Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische Oxid Al_2O_3 ist und daß dessen Partikelgröße höchstens 1 μm beträgt.

— Leerseite —

FIG.1

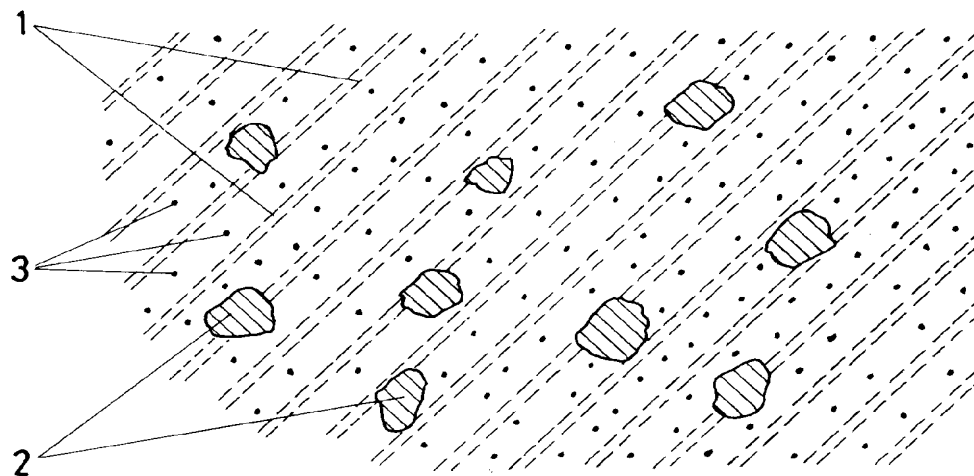


FIG.2

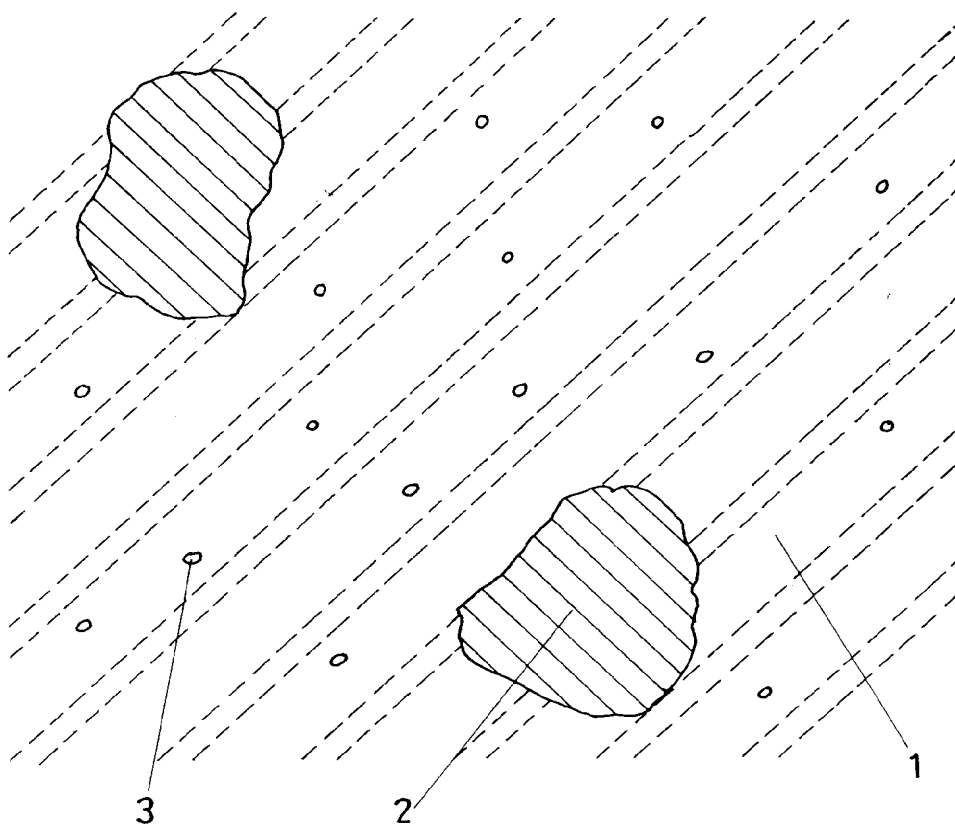


FIG.3

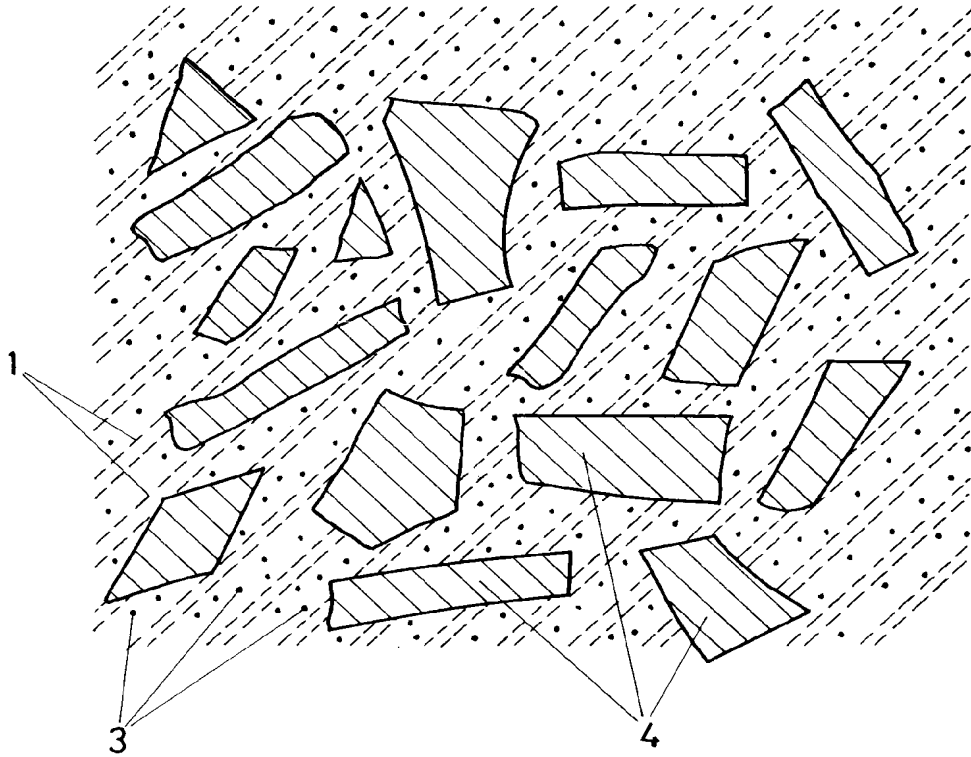


FIG.4

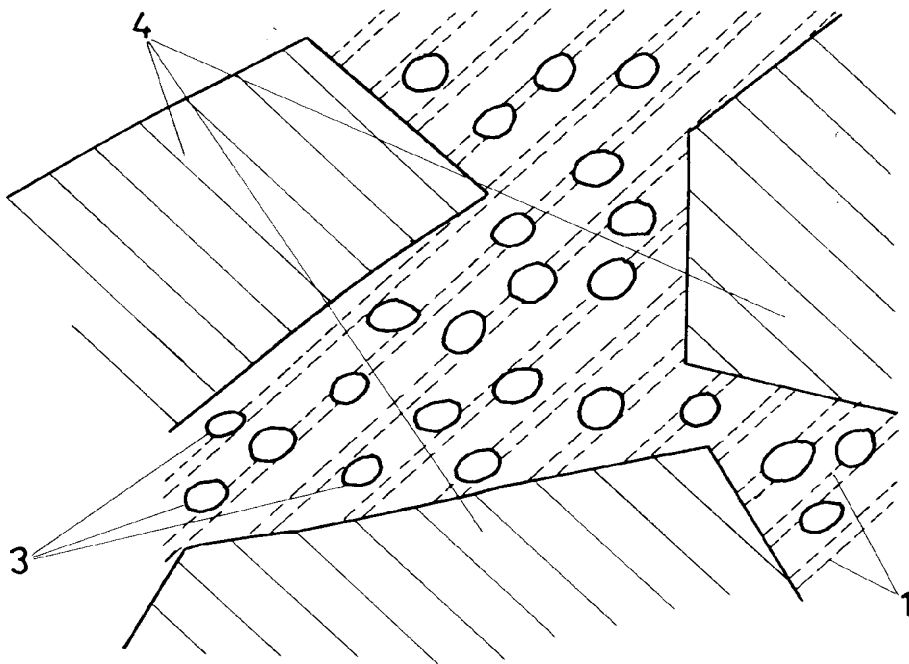


FIG. 5

